

23/41

PT 1.19.86 PCT (A)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 56 617 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 04 B 35/50
C 23 C 4/10
F 01 D 5/28

⑳ Aktenzeichen: 100 56 617.0
㉔ Anmeldetag: 15. 11. 2000
㉕ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 56 617 A 1

⑦① Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:
Dietrich, Markus, Dr., 52428 Jülich, DE; Vaßen,
Robert, Dr., 52134 Herzogenrath, DE; Stöver, Detlev,
Prof. Dr., 52382 Niederzier, DE

⑤⑤ **Entgegenhaltungen:**

DE	198 52 285 C1
DE	42 15 017 C2
DE	40 28 173 C2
DE	198 01 424 A1
DE	100 08 861 A1
DE	42 04 425 A1
DE	31 27 232 A1
DE	29 51 944 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Werkstoff für temperaturbelastete Substrate**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Werkstoff, insbesondere für eine Wärmedämmschicht, mit erhöhter thermischer Stabilität, einer geringen Wärmeleitfähigkeit und einem großen thermischen Ausdehnungskoeffizient. Der erfindungsgemäße Werkstoff umfaßt Lanthanide, insbesondere die Elemente La, Ce, Nd, Yb, Lu, Er oder Tm, die vorteilhaft als Mischung in einer Perowskit-Struktur vorliegen.
Diese Wärmedämmschicht ist damit insbesondere geeignet, Wärmedämmschichten aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (XSZ) zu ersetzen, da ihre thermische Stabilität noch bis weit über 1200°C gegeben ist.

DE 100 56 617 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Werkstoff auf Basis von Perowskiten für Wärmedämmschichten zum Schutz temperaturbelasteter Substrate, insbesondere für den Einsatz in einer Gasturbine.

Stand der Technik

[0002] Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200°C realisiert werden.

[0003] Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ, nicht realisierbar. Das über Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung, die innerhalb der Betriebszeit zu einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerungen führen ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

[0004] Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmschicht ablösen könnten.

Aufgabe und Lösung

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material für eine Wärmedämmschicht zu schaffen, welches die Anforderungen einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit, eines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und gleichzeitig einer Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300°C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmschicht zu schaffen.

[0006] Die Aufgabe wird gelöst durch einen Werkstoff mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch ein Bauteil mit einer, auf der Oberfläche befindlichen, Schicht aus diesem Werkstoff gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0007] Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß die Oxide der Seltenen Erden Elemente (Sc, Y), die in einer Perowskit-Struktur vorliegen, als Material besonders vorteilhafte Eigenschaften für eine Wärmedämmschicht aufweisen.

[0008] Der erfindungsgemäße Werkstoff nach Anspruch 1 ist daher durch eine Perowskit-Struktur gekennzeichnet. Diese weist die allgemeine Formel ABO_3 auf. Die A- und B-Positionen können dabei typischerweise von vielerlei Elementen eingenommen werden. Gemäß Anspruch 1 weist die Schicht wenigstens ein Element aus der Gruppe der Lanthanide für die A- oder B-Position auf. Die Gruppe der Lanthanide wird zusammen mit den Elementen Scandium und Yt-

trium auch die Gruppe der Seltenen Erden (SE) genannt. Zu den Lanthaniden zählen die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 im Periodensystem der Elemente.

[0009] Für die Ausbildung einer Perowskit-Struktur sind unterschiedlich große Kationen für die A- und B-Positionen notwendig. Insbesondere sind dies große Kationen für die A-Position und mittelgroße Kationen für die B-Position. Die Oxide der Seltenen Erden und deren Mischungen (SE-Gemisch) kristallisieren üblicherweise je nach Ionendurchmesser und Temperatur in drei verschiedenen Strukturen, der hexagonalen A-, der monoklinen B- und der kubischen C-Form aus.

[0010] Im Rahmen der Erfindung wurde jedoch gefunden, daß ein SE-Gemisch mit deutlich unterschiedlichen Ionenradien und bei einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. 1 : 1 in einer Perowskit-Struktur mit der allgemeinen Formel ABO_3 auskristallisiert.

[0011] Ein Perowskit bildet sich also vorteilhaft dann, wenn in dem Werkstoff nach Anspruch 2 die A-Position mit den großen Kationen von La, Ce oder Nd besetzt ist, und die B-Position z. B. von den Kationen von Yb, Lu, Er oder Tm eingenommen wird.

[0012] Damit ergeben sich besonders vorteilhafte Perowskit-Strukturen nach Anspruch 3 für die Verbindungen $LaYO_3$, $LaLuO_3$, $LaErO_3$, $LaTmO_3$, $CeYO_3$, $CeLuO_3$, $CeErO_3$, $CeTmO_3$, $PrYO_3$, $PrLuO_3$, $PrErO_3$, $PrTmO_3$, $NdYO_3$, $NdLuO_3$, $NdErO_3$ und $NdTmO_3$.

[0013] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des Werkstoffes sieht einen Mischperowskiten vor, bei dem die A- und/oder B-Positionen von wenigstens zwei verschiedenen Lanthaniden besetzt werden. Insbesondere für $A = A' = A''$ (La, Ce, Pr, Nd) auf der A-Position und/oder $B = B' = B''$ (Er, Tm, Yb, Lu) auf der B-Position ergeben sich dadurch besonders geeignete Werkstoffe.

[0014] Die vorteilhafte Perowskit-Struktur des erfindungsgemäßen Werkstoffes zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Schmelztemperatur aus. Gemäß Anspruch 5 liegen die Schmelztemperaturen für den Werkstoff je nach Material oberhalb von 1800°C, insbesondere sogar oberhalb von 2000°C. Bis zu dem Bereich, in dem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff vorteilhaft keine Phasenumwandlung, und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmschicht, eingesetzt werden.

[0015] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Werkstoffes weist dieser einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ aus. Weiterhin vorteilhaft ist auch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mk.

[0016] Ein Werkstoff mit diesen Eigenschaften eignet sich besonders gut als Wärmedämmschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert, und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates regelmäßig verhindert.

[0017] Nach Anspruch 9 weist das erfindungsgemäße Bauteil eine auf der Oberfläche befindliche Schicht aus einem Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf.

[0018] Eine solche Schicht dient temperaturbelasteten Bauteilen als eine sehr effektive Wärmedämmschicht, die auch Temperaturen bis weit über 1200°C ohne Phasenumwandlung übersteht. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit dieser Schicht werden regelmäßig hohe Temperaturen von der Bauteiloberfläche abgehalten. Das führt zu einem effizienteren Betrieb der Maschinen und/oder zu einer verlängerten Lebensdauer des Bauteils.

[0019] Vorteilhaft weisen das Material des Bauteils und

das der Schicht einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Damit wird verhindert, daß thermisch bedingte Spannungen zu einem Abplatzen der Schicht von der Bauteiloberfläche führen.

[0020] Vorteilhaft wird zwischen der erfindungsgemäßen Schicht und dem Bauteil wenigstens eine weitere Schicht angeordnet, die beispielsweise als Haftvermittlerschicht die Haftung zwischen den einzelnen Schichten verbessert und als Oxidationsschutz für das Substrat wirkt.

[0021] Als geeignetes Material für eine solche Haftvermittlerschicht nach Anspruch 11 hat sich eine Legierung mit der allgemeinen Formel $MCrAlY$ herausgestellt. Dabei bedeutet M entweder Nickel oder Kobalt, Cr ist Chrom, Al steht für Aluminium und Y bedeutet Yttrium.

[0022] Eine aus diesem Material bestehende Haftvermittlerschicht ist besonders temperaturbeständig und vorteilhaft an die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der angrenzenden Schichten angepaßt.

[0023] Vorteilhaft ist auch eine Zwischenschicht aus einem Aluminid gemäß Anspruch 12.

[0024] Der erfindungsgemäße Werkstoff (Lanthaniden-Perowskit) kann auch vorteilhaft als oberste Schicht in einem mehrlagigen Schichtsystem eingesetzt werden, das auf ein Substrat aufgebracht wird. Dieses mehrlagige Schichtsystem kann aus einer HVS und mindestens zwei weiteren Schichten bestehen. Im einfachsten Fall wäre das ein Zweilagensystem aus einer ersten YSZ-Schicht direkt auf der Haftvermittlerschicht und einer weiteren Oxidschicht, wie z. B. $La_2Zr_2O_7$, als zweite Schicht.

[0025] Auch ein vorteilhafter fließender Übergang zwischen diesen Schichten in Form von Konzentrationsgradienten kann hergestellt werden. Eine geeignete Ausführungsform des Bauteils nach Anspruch 13 weist eine auf der Oberfläche befindliche Schicht auf, bei der die Konzentration an Lanthaniden ausgehend von der Grenzfläche Bauteil/Schicht zur Oberfläche der Schicht hin ansteigt. Damit weist diese Schicht einen Konzentrationsgradienten bezüglich der Lanthanide auf.

[0026] Gemäß Anspruch 14 wird die Wärmedämmschicht vorteilhaft auf der Oberfläche von Bauteilen einer Gasturbine angeordnet. Damit sind solche Gasturbinen auch mit höheren Gastemperaturen, insbesondere oberhalb von 1200°C zu betreiben. Höhere Gastemperaturen bedeuten vorteilhaft eine Verbesserung des Wirkungsgrades einer Gasturbine.

Ausführungsbeispiele

[0027] Die erfindungsgemäßen Werkstoffe aus Lanthanid-Perowskiten weisen regelmäßig eine hohe Schmelztemperatur $> 2000^{\circ}\text{C}$ auf und zeigen im Bereich von Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur keine Phasenumwandlung. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist sehr gering. Mit $1,45 \text{ W/mK}$ liegt sie z. B. beim $LaYbO_3$ deutlich unter der des YSZ ($2,1 \text{ W/mK}$) als dem heutigen Standard-WDS-Material.

[0028] Der thermische Ausdehnungskoeffizient von $LaYbO_3$ wurde zu $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gemessen. Damit ist er für eine Keramik sehr groß, so daß der Unterschied zum metallischen Substratwerkstoff (Bauteil), auf den die Schichten aufgespritzt werden, gering gehalten werden kann. Das ermöglicht eine Verringerung der thermisch induzierten Spannungen in der Wärmedämmschicht.

[0029] Es hat sich weiterhin herausgestellt, daß z. B. $LaYbO_3$ im Temperaturbereich bis 1300°C nur schlecht sintert. Dies ist jedoch für den Einsatz als Wärmedämmschicht vorteilhaft. Wärmedämmschichten weisen in der Regel eine Porosität in der Größenordnung von 15% auf. Durch diese Porosität wird einerseits die Wärmeleitfähigkeit herabge-

setzt und andererseits ein Spannungsabbau durch lokale Rißbildung ermöglicht. Eine schlechte Sinterfähigkeit bedeutet, daß die Porosität erhalten bleibt.

[0030] Die Besonderheit der Seltenen Erden Perowskite besteht in der kontinuierlichen Austauschbarkeit der Seltenen Erden Ionen auf der A-Position und denjenigen auf der B-Position, da die SE-Ionen von ihrer äußeren Elektronenstruktur her sehr ähnlich sind. So kann z. B. das La im $LaYbO_3$ kontinuierlich durch Nd oder das Yb durch Lu ersetzt werden. Die substituierten Perowskite werden dann durch die allgemeine Formel $A'_x A''_{1-x} B'_y B''_{1-y} O_3$ mit $0 \leq x, y \leq 1$ beschrieben. Diese Variation ermöglicht eine Veränderung der thermophysikalischen Eigenschaften der Seltenen Erden Perowskite und somit deren Optimierung.

[0031] Wärmedämmschichten auf Basis der erfindungsgemäßen Lanthanid-Perowskiten können auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden:

Beispiel A)

$LaYbO_3$ -WDS

[0032] Das $LaYbO_3$ wird über eine Festkörperreaktion entsprechend $La_2O_3 + Yb_2O_3 \rightarrow 2 LaYbO_3$ dargestellt.

[0033] Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400°C reaktionsgeglüht. Anschließend wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt.

[0034] Zuerst wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus industriell verfügbarem $MCrAlY$ -Pulver auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht. Anschließend wird die keramische Schicht aus Lanthanid-Perowskit in einer Dicke von ca. 0,3 mm mittels APS (atmosphärisches Plasmaspritzen) auf die Haftvermittlerschicht (HVS) gespritzt.

Beispiel B)

$LaLuO_3$ -WDS

[0035] Das $LaLuO_3$ -Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen $La(NO_3)_3$ - und $Lu(NO_3)_3$ -Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei 1400°C hergestellt. Aus diesem Pulver werden Ingots für den EB-PVD (electron beam physical vapor deposition, Elektronenstrahl-PVD) Prozeß gefertigt.

[0036] Als Haftvermittlerschicht kann eine über LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) und anschließende Glättung hergestellte Schicht oder eine Platin-aluminidschicht dienen.

[0037] Das mit der Haftvermittlerschicht versehene Substrat wird mit Hilfe des $LaLuO_3$ -Ingots über EB-PVD beschichtet.

Beispiel C)

Mehrlagige oder gradierte Schicht

[0038] $PrLuO_3$ wird wie das $LaYbO_3$ in A) hergestellt. Wiederum wird dann mittels LPPS (low pressure plasma spray = Vakuum-Plasmaspritzen) eine Haftvermittlerschicht aus $MCrAlY$ -Pulver mit $M = Ni$ oder Co , auf ein Substrat (Ni-Basislegierung) aufgebracht.

[0039] Auf diese Haftvermittlerschicht wird dann mittels APS zuerst eine YSZ-Schicht aufgebracht und darauf mit der gleichen Methode eine $PrLuO_3$ -Schicht. Ebenso ist es möglich, die zwei Oxide in einem kontinuierlichen Konzen-

trationsgradienten vom YSZ zum PrLuO_3 zu spritzen und somit eine gradierte WDS herzustellen.

Patentansprüche

1. Werkstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel ABO_3 aufweist und wenigstens ein Element aus der Gruppe der Lanthanide umfaßt. 5
2. Werkstoff nach vorhergehendem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, daß er wenigstens ein Element aus der Gruppe $A = (\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})$ auf der A-Position und ein Element aus der Gruppe $B = (\text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu})$ auf der B-Position aufweist. 10
3. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als Material eine der Verbindungen LaYbO_3 , LaLuO_3 , LaErO_3 , LaTmO_3 , CeYbO_3 , CeLuO_3 , CeErO_3 , CeTmO_3 , PrYbO_3 , PrLuO_3 , PrErO_3 , PrTmO_3 , NdYbO_3 , NdLuO_3 , NdErO_3 oder NdTmO_3 aufweist. 15
4. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß er eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel $\text{A}_x\text{A}''_{1-x}\text{B}_y\text{B}''_{1-y}\text{O}_3$ mit $0 \leq x, y \leq 1$ aufweist, und wenigstens zwei verschiedene Elemente aus der Gruppe $A = A' = A'' = (\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})$ auf der A-Position und/oder zwei verschiedene Elemente aus der Gruppe $B = B' = B'' = (\text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu})$ auf der B-Position aufweist. 20
5. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch eine Schmelztemperatur oberhalb von 1800°C , insbesondere oberhalb von 2000°C .** 25
6. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.** 30
7. Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als $2,2 \text{ W/mK}$.** 35
8. Verwendung eines Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wärmedämmschicht. 40
9. Bauteil mit einer auf der Oberfläche angeordneten Schicht aus einem Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8. 45
10. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 9, mit einer oder mehreren zwischen Bauteil und Schicht befindlichen weiteren Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder metallischen Werkstoffen. 50
11. Bauteil nach vorhergehendem Anspruch 10, **gekennzeichnet durch eine MCrAlY-Legierung als Material für die weitere Zwischenschicht mit $M = \text{Element aus der Gruppe } (\text{Co}, \text{Ni})$.** 55
12. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 11, **gekennzeichnet durch eine Aluminidschicht als Material für eine weitere Zwischenschicht.** 60
13. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 12, mit einer Schicht, in der eine steigende Konzentration an Lanthaniden von der Grenzfläche Bauteil/Schicht hin zur Oberfläche der Schicht vorliegt. 65
14. Gasturbine als Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 13.